(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 754 466 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
20.12.2017 Bulletin 2017/51

(21) Numéro de dépôt: **06023779.9**

(22) Date de dépôt: **26.11.2003**

(51) Int Cl.:
A61K 8/34 *(2006.01)* ***A61K 8/87*** *(2006.01)*
A61K 8/29 *(2006.01)* ***A61K 8/37*** *(2006.01)*
A61Q 5/10 *(2006.01)*

(54) Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques comprenant un alcool gras, un colorant d'oxydation, un polymère associatif, un ester d'acide gras et/ou un oxyde métallique

Zusammensetzung zur oxidativen Färbung von Keratinfasern enthaltend: ein Fettalkohol, ein Oxidationsfärbemittel, ein assoziatives Polymer, ein Fettsäureester und/oder ein Metalloxid

Oxidative dye composition for keratinic fibers comprising a fatty alcohol, an oxidative dye, an associative polymer, a fatty acid ester and/or a metallic oxide

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **06.12.2002 FR 0215471**

(43) Date de publication de la demande:
21.02.2007 Bulletin 2007/08

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s) initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
03292934.1 / 1 426 039

(73) Titulaire: **L'Oréal**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
- **Cottard, François**
  92400 Courbevoie (FR)
- **Rondeau, Christine**
  78500 Sartrouville (FR)

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel et al**
Casalonga & Partners
Bayerstrasse 73
80335 München (DE)

(56) Documents cités:
EP-A- 1 142 555 **EP-A- 1 142 556**
EP-A- 1 413 289 **EP-A1- 1 413 287**
WO-A-02/45651

Remarques:
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 754 466 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention est relative à une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement des cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation, au moins un alcool gras, au moins un polymère associatif cationique particulier, au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de titane et les composés mixtes oxyde de titane mica, et au moins un agent épaississant d'appoint.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés « bases d'oxydation », en particulier des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

[0003] Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des « bases d'oxydation » sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des « bases d'oxydation » sur des composés modificateurs de coloration, ou « coupleurs », qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les « bases d'oxydation » et d'autre part par les « coupleurs », permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

[0005] Les compositions qui contiennent des colorants d'oxydations et que l'on mélange avant emploi avec un oxydant se présentent souvent sous la forme de crèmes à base d'eau comprenant de manière classique des alcools gras et parfois des savons. Ces crèmes présentent une teneur importante en alcools gras, afin d'assurer la consistance et la stabilité du milieu. EP 1 142 555 décrit des compositions pour la teinture d'oxydation de fibres kératiniques contenant un alcool gras, un ester d'acide gras, un colorant d'oxydation et des polymères associatifs. Cependant, la demanderesse a constaté que cette teneur élevée en alcools gras entraînait une évolution de la viscosité de la composition tinctoriale dans le temps, se traduisant par une dégradation de la facilité de mélange avec l'oxydant, et une dégradation des qualités d'usage, comme par exemple l'élimination au rinçage.

[0006] Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir que des compositions de teinture d'oxydation comprenant un colorant d'oxydation, un alcool gras, un polymère associatif et un oxyde métallique présentent une consistance satisfaisante et une viscosité stable dans le temps, sans qu'il soit nécessaire d'augmenter la concentration en alcools gras.

[0007] La présente invention a ainsi pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

a) au moins un colorant d'oxydation,
b) au moins un alcool gras,
c) au moins un polymère associatif cationique comportant au moins une chaîne grasse choisi parmi les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse et les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse,
d) au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de titane et les composés mixtes oxyde de titane mica,
e) au moins un agent épaississant d'appoint qui est un épaississant cellulosique, un dérivé de gomme de guar, une gomme d'origine microbienne, ou un épaississant synthétique,

le rapport en poids de l'oxyde métallique sur le polymère associatif étant compris entre 0,5 et 5.

[0008] Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques, qui comprend la composition ci-avant et un agent oxydant.

[0009] Par « composition prête à l'emploi », on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est-à-dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

[0010] D'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0011] L'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de titane et les composés mixte oxyde de titane mica.

[0012] Les oxydes de titane utilisables selon l'invention présentent notamment une granulométrie comprise entre 2 et 500 nanomètres, de préférence entre 2 et 300 nanomètres et plus particulièrement encore inférieure à 50 nanomètres.

[0013] Les oxydes de titane peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0014] Parmi les oxydes de titane non enrobés, on peut citer notamment les produits suivants :

- en poudre :

BAYERTITAN et DIOXYDE DE TITANE A proposés par la société BAYER ;
70110 CARDRE UF TIO2 proposé par la société CARDRE ;

- en dispersion aqueuse à 10%, 20% ou 30% et granulométrie de 15, 20 ou 60 nanomètres :

SUNVEIL 1010, 1020, 1030, 2020, 2030, 6010, 6030 proposés par la société CATALYSTS & CHEMICALS ;
MICRO TITANIUM DIOXIDE- USP GRADE proposé par la société COLOR TECHNIQUES.

[0015] Parmi les oxydes de titane enrobés, on peut citer notamment les produits suivants :

- ceux enrobés de polydiméthylsiloxane (CARDRE ULTRAFINE TITANIUM DIOXIDE AS proposé par la société CARDRE) ;
- ceux enrobés de polyméthylhydrogénosiloxane (oxyde de titane non traité enrobé de polyméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale Cosmetic White SA-C47-051-10 par la société MYOSHI) ;
- ceux enrobés de perfluoro polyméthylisopropyléther (CARDRE MICA FHC 70173 OU 70170 CARDRE UF TIO2 FHC proposés par la société CARDRE) ;
- ceux enrobés de silice (SPHERITAN AB proposé par la société CATALYSTS & CHEMICALS ;
- ceux enrobés de polyester (EXPERIMENTAL DESOTO BEADS proposé par la société DESOTO) ;
- ceux enrobés de chitosane (CT-2 TITANIUM DIOXID MT-500SA proposé par la société DAINIHON KASEI) ;
- ceux enrobés de N-lauroyl-L-lysine (LL-5 TITANIUM DIOXIDE A 100 ou bien LL-3 TITANIUM DIOXIDE MT-100SA, ou bien LL-5 TITANIUM DIOXIDE CR-50, ou bien LL-5 TITANIUM DIOXIDE MT-100SA, ou bien LL-5 TITANIUM DIOXIDE MT-500SA, proposés par la société DIANIHON KASEI).

[0016] L'oxyde métallique est présent dans la composition dans des proportions en poids comprises de préférence entre 0,2 et 10%, et encore de préférence entre 0,5 et 5% du poids total de la composition.

[0017] Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

[0018] Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes (comprenant au moins une chaîne grasse) par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

[0019] Les polymères associatifs peuvent être choisis parmi les polymères associatifs comportant au moins une chaîne. grasse. La chaîne grasse comporte de préférence de 8 à 30 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 10 à 30 atomes de carbone.

[0020] Les polymères associatifs à chaîne grasse de type cationique utilisés dans la présente invention sont choisis parmi les dérivés de cellulose quaternisée.

[0021] Les dérivés de cellulose quaternisée sont,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

[0022] Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphtyle ou anthryle.

[0023] On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C_8-C_{30}, les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par un groupement alkyle en C_{12} ou C_{18} tels que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C_{12}) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C_{18}) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C_{12}) et CRODACEL QS (alkyle en C18) commercialisés par la société CRODA.

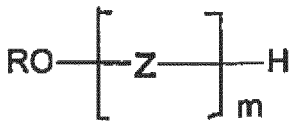
[0024] Le ou les polymères associatifs sont présents dans la composition à des teneurs en poids comprises de préférence entre 0,05 et 10%, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 5% du poids total de la composition.

[0025] Le rapport en poids de l'oxyde métallique sur le polymère associatif est compris entre 0,5 et 5.

[0026] L'alcool gras selon l'invention peut être non oxyalkyléné et non glycérolé, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et comporter de 8 à 40 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et l'alcool oléique.

[0027] De préférence, l'alcool gras est oxyalkyléné ou glycérolé.

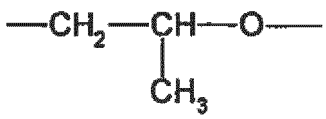
[0028] Par alcool gras oxyalkyléné selon l'invention, on entend tout alcool gras pur de structure suivante :



dans laquelle :

R désigne un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 40 atomes de carbone et de préférence de 8 à 30,
Z représente un radical oxyéthyléné (i) et/ou oxypropyléné $(ii)_1$ et $(ii)_2$ de formules respectives suivantes :

$-CH_2-CH_2-O-$ (i)

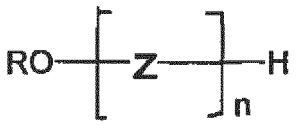


$(ii)_1$

$-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ $(ii)_2$

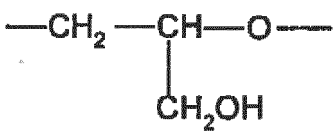
m représente le nombre de groupements oxyde d'éthylène (i) et/ou oxyde de propylène $(ii)_1$ ou $(ii)_2$, allant de 1 à 250 et de préférence de 2 à 100.

[0029] Par alcool gras glycérolé, on entend tout alcool gras pur de structure suivante :



dans laquelle,

R désigne un radical saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 8 à 40 atomes de carbone et de préférence de 8 à 30,
Z représente un radical glycérolé (iii) de formule suivante :



(iii)

n représente le nombre de groupements glycérol (iii) et est compris entre 1 et 30 et de préférence entre 1 et 10.

[0030] Des alcools gras oxyalkylénés particulièrement préférés selon l'invention sont des alcools gras, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, comportant de 10 à 20 atomes de carbone et 2 à 40 groupements oxyde d'éthylène.

[0031] Comme composés de type alcool gras oxyalkyléné, on peut notamment citer les produits commercialisés suivants :

Mergital LM2 (COGNIS) [alcool laurique 2 OE] ;
Ifralan L12 (IFRACHEM) et Rewopal 12 (GOLDSCHMIDT) [alcool laurique 12 OE] ;
Empilan KA 2.5/90FL (ALBRIGHT & WILSON) et Mergital BL309 (COGNIS) [alcool décylique 3 OE] ;
Empilan KA 5/90 FL (ALBRIGHT & WILSON) et Mergital BL589 (COGNIS) [alcool décylique 5 OE] ;
Brij 58 (UNIQUEMA) et Simulsol 58 (SEPRIC) [alcool cétylique 20 OE] ; Emulgin 05 (COGNIS) [alcool oléocétylique

5 OE] ;
Mergital OC30 (COGNIS) [alcool oléocétylique 30 OE] ;
Brij 72 (UNIQUEMA) [alcool stéarylique 2 OE] ;
Brij 76 (UNIQUEMA) [alcool stéarylique 10 OE] ;
Brij 78P (UNIQUEMA) [alcool stéarylique 20 OE] ;
Brij 700 (UNIQUEMA) [alcool stéarylique 100 OE] ;
Emulgin B1 (COGNIS) [alcool cétylstéarylique 12 OE] ;
Emulgin L (COGNIS) [alcool cétylique 9 OE et 2 OP] ;
Witconol APM (GOLDSCHMIT) [alcool myristique 3 OP] ;

[0032] Comme composés de type alcool gras glycérolé, on peut notamment citer l'alcool laurique à 4 moles de glycérol (nom INPCI : POLYGLYCERYL-4 LAURYL ETHER), l'alcool oléique à 4 moles de glycérol (nom INPCI : POLYGLYCERYL-4 OLEYL ETHER), l'alcool oléique à 2 moles de glycérol (nom INPCI : POLYGLYCERYL-2 OLEYL ETHER), l'alcool cétéarylique à 2 moles de glycérol, l'alcool cétéarylique à 6 moles de glycérol, l'alcool oléocétylique à 6 moles de glycérol, et l'octadécanol à 6 moles de glycérol.

[0033] L'alcool gras peu représenter un mélange d'alcools gras, ce qui signifie que dans un produit commercial peuvent coexister plusieurs espèces d'alcools gras, sous forme d'un mélange.

[0034] L'alcool gras est présent dans la composition dans des proportions en poids comprises de préférence entre 0,05 et 30%, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 20% du poids total de la composition.

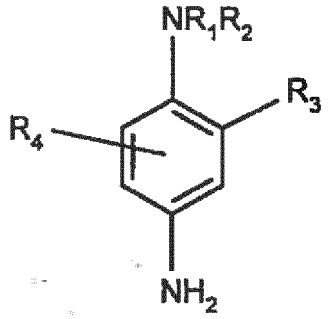
[0035] Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

[0036] De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

[0037] Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases hétérocycliques, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

[0038] On peut notamment citer :

- (I) les paraphénylénediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



(I)

dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ; R_1 et R_2 peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido;

R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4, acétylaminoalcoxy en C_1-C_4, mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4,

R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C,-C_4.

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

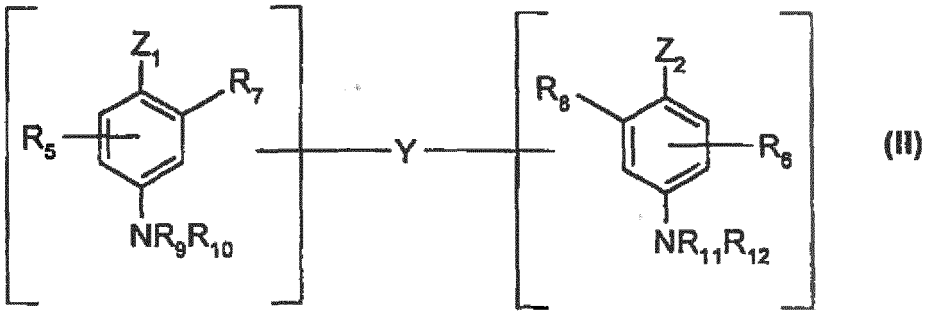
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylè-

nediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paxaphénylénediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyethyloxy-paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy-paraphénylénediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl--paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(II)

dans laquelle :

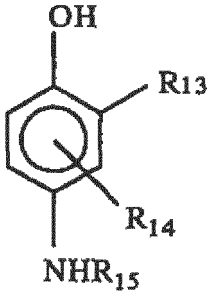
- Z_1 et Z_2, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou - NH_2 pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} et R_{12}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino. monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-

bis-(éthyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-méthylphényl)-ethylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4'-aminophényl)-1,3-diamino-propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminaphénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



(III)

dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4, ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4.
R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4).
R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β-hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0039] Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.
[0040] Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-

3,7-diamine; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

[0041] Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl-pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0042] Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

[0043] Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire les méta-ammophénols, les métaphénylènediamines, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

[0044] Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyloxy)-benzène, le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzéne, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy benzène, l'α-naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 2-amino-3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

[0045] Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

[0046] D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

[0047] La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

[0048] La composition peut en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère substantif amphotère ou cationique différent des polymères associatifs de l'invention.

[0049] Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

[0050] Les polymères substantifs cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

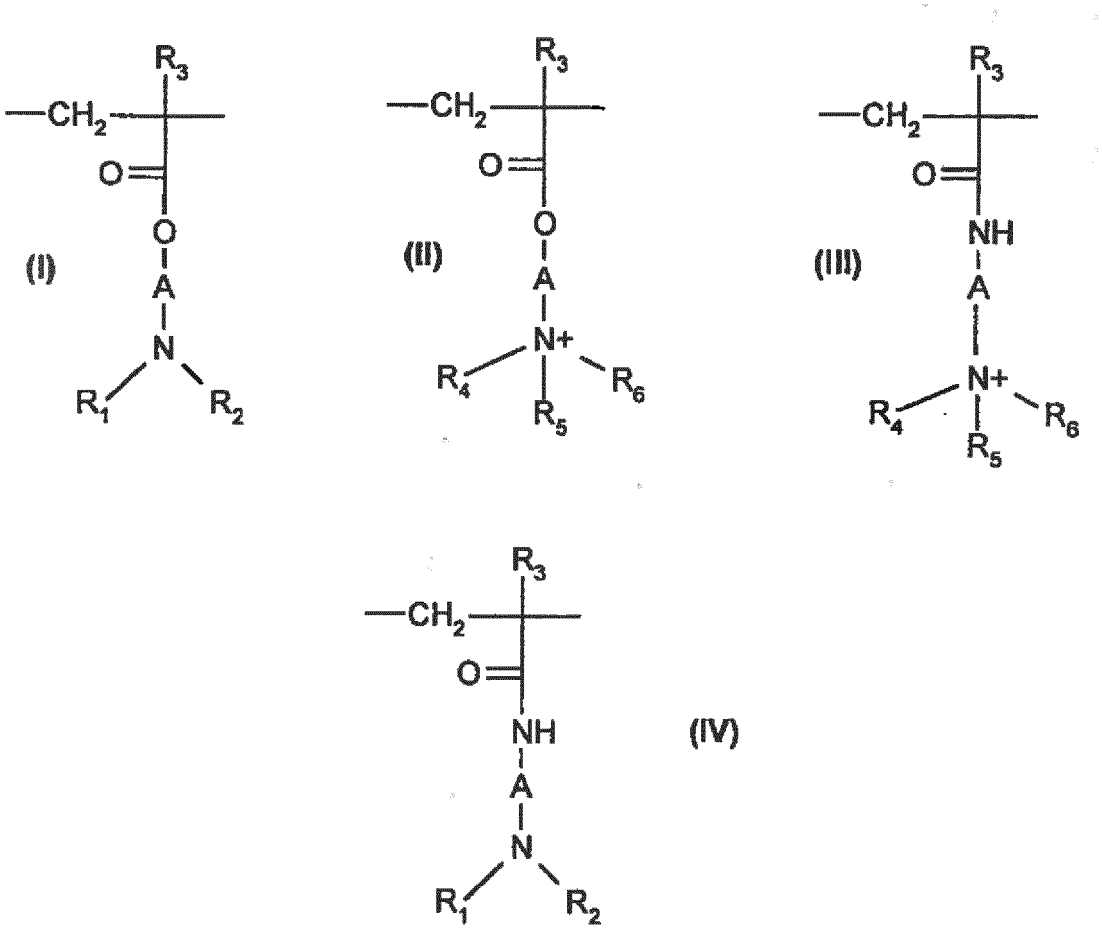
[0051] Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

[0052] Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 5.10^6 environ, et de préférence comprise entre 10^3 et 3.10^6 environ.

[0053] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer:

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

R_3, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3;
A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
R_4, R_5, R_6, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C_1-C_4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyl-triméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que

les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactamel vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl dimethylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylamino-propyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium. Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.
De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

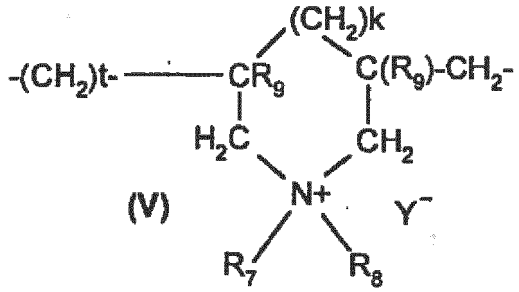
(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.
Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

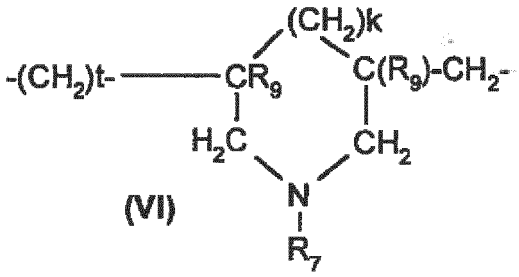
(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 6 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : = 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits

dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.
Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



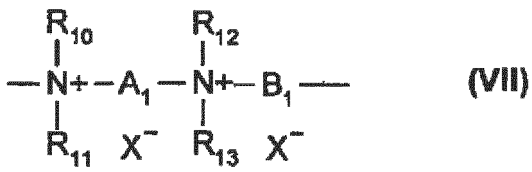
(V)



(VI)

formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R_9 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R_7 et R_8, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C_1-C_4), ou R_7 et R_8 peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R_7 et R_8 indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y^- est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406. Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



(VII)

formule (VII) dans laquelle :

R_{10}, R_{11}, R_{12} et R_{13}, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_{10}, R_{11}, R_{12} et R_{13}, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{10}, R_{11}, R_{12} et R_{13} représentent un radical alkyle en C_1-C_6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester,

acyle, amide ou -CO-O- R_{14}-D ou -CO-NH- R_{14}-D où R_{14} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 6 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et X^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;
A1, R_{10} et R_{12} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement -(CH_2)n-CO-D-OC-(CH_2)n- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

$$-(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)x\text{-}CH_2\text{-}CH_2-$$

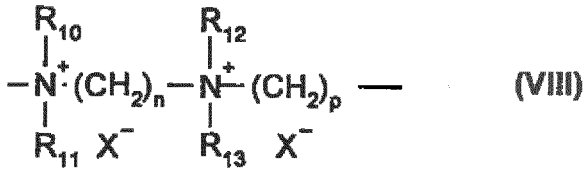
$$-[CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O]y\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)-$$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

$$-CH_2\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2- ;$$

d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

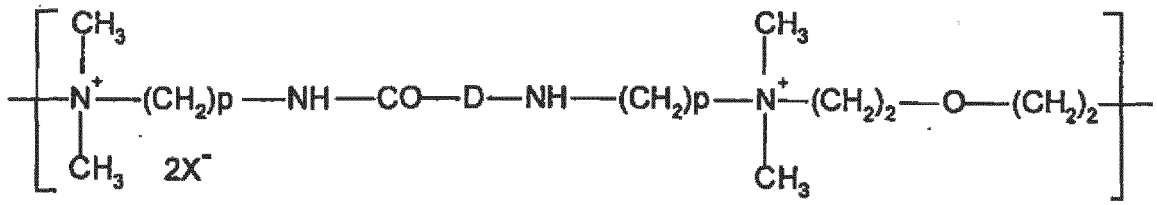
De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.
Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.
On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



(VIII)

dans laquelle R_{10}, R_{11}, R_{12} et R_{13}, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule (IX) :



(IX)

dans laquelle :

p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,
D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(CH_2)_r-CO-$ dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et
X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Les polymères cationiques comportant des motifs de formule (IX) sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324 et peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.
Parmi ces polymères, on préfère ceux de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000, et dans la formule de laquelle :

p est égal à 3, et,

a) D représente un groupement $-(CH_2)_4-CO-$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ($RMN^{13}C$) étant d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1,
b) D représente un groupement $-(CH_2)_7-CO-$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ($RMN^{13}C$) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1,
c) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, ($RMN^{13}C$) étant d'environ 25500 ; un polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15,
d) un "Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et c), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9,

(masse moléculaire $RMN^{13}C$, environ 7800) MIRAPOL-175, (masse moléculaire $RMN^{13}C$, environ 8000) MIRAPOL-95, (masse moléculaire $RMN^{13}C$, environ 12500).

Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention le polymère à motifs de formule (IX) dans laquelle p est égal à 3, D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13,
($RMN^{13}C$) étant d'environ 25500.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

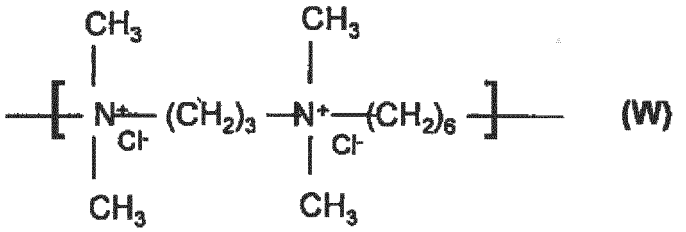
(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C_1-C_4) trialkyl(C_1-C_4)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de

méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide.

[0054] Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95 " et " SALCARE® SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

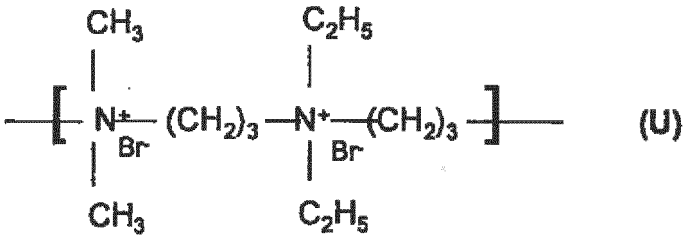
[0055] D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

[0056] Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



(W)

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



(U)

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

[0057] La concentration en polymère substantif cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Polymères amphotères

[0058] Les polymères substantifs amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;
K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

[0059] Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide

alpha-chloracrylique, et d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl trimethyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.
Le composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

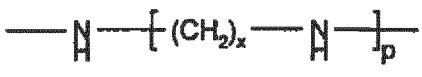
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 6 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, ainsi que les méthacrylamides correspondants.
Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.
Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butyl-aminoéthyle.
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :

$$-[-CO-R_{19}-CO-Z-]- \qquad (X)$$

dans laquelle R_{19} représenté un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



(XI)

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2
ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

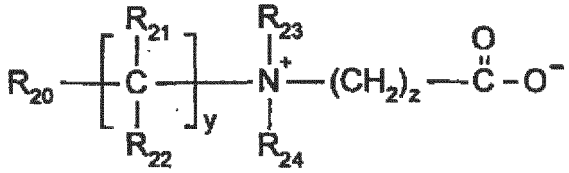
b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-$(CH_2)_6$-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi lés épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels. Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

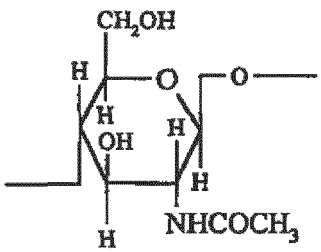
(4) Les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :



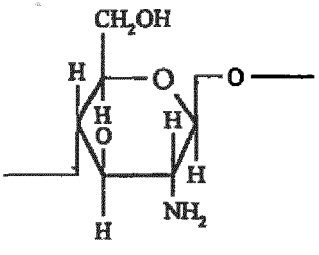
(XII)

dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwittérioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.
A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

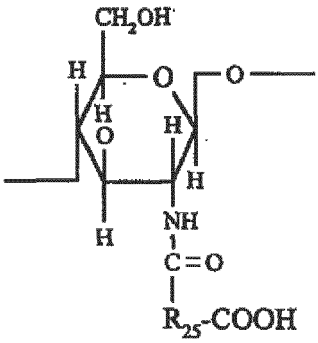
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)

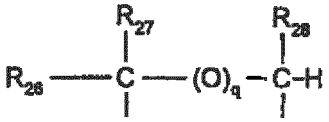


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R_{25} représente un radical de formule :

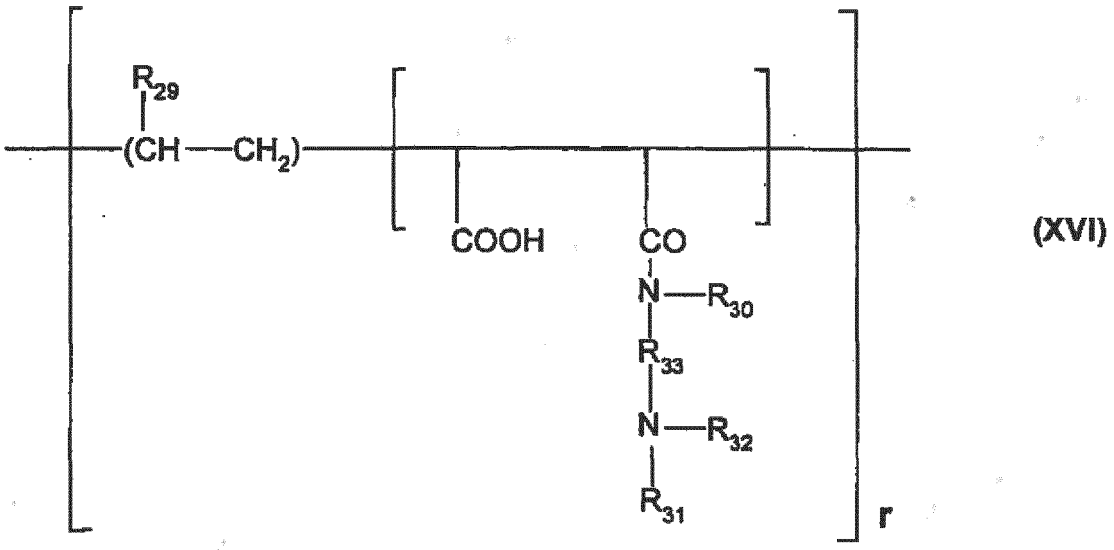


dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

si q=O, R_{26}, R_{27} et R_{28}, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{26}, R_{27} et R_{28} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
ou si q=1, R_{26}, R_{27} et R_{28} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides. Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (XIII), de 40 à 50% en poids de motifs (XIV), et de 40 à 50% en poids de motifs (XV) dans lequel R_{25} désigne le radical - CH_2-CH_2- ;

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyallcylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



(XVI)

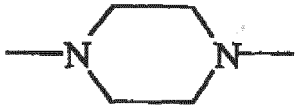
dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O, CH_3CH_2O, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : R_{33}-N(R_{31})$_2$, R_{33} représentant un groupement -CH_2-CH_2- , -CH_2-CH_2-CH_2- , -CH_2-CH(CH_3)- , R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus,
ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,
r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

-D-X-D-X-D- (XVII)

où D désigne un radical

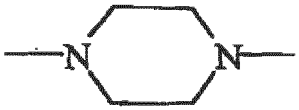


et X désigne lé symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthanne ;

b) les polymères de formule :

-D-X-D-X- (XVIII)

où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C_1-C_5)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

[0060] Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

[0061] Selon l'invention, le ou les polymères substantifs amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

[0062] Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwittérioniques et cationiques.

[0063] Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α-oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C_6-C_{24}) sulfosuccinates, les alkyl(C_6-C_{24}) éthersulfosuccinates, les alkyl(C_6-C_{24}) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C_6-C_{24}) sulfoacétates ; les acyl(C_6-C_{24}) sarcosinates et les acyl(C_6-C_{24}) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C_6-C_{24})polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces diffé-

rents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C_6-C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C_{10} - C_{14}) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwittérionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C_8-C_{20}) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C_8-C_{20}) amidoalkyl (C_1-C_6) betaïnes ou les alkyl (C_8-C_{20}) amidoalkyl (C_1-C_6) sulfobétaïnes.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :

$$R2\text{-}CONHCH_2CH_2\text{-}N(R_3)(R_4)(CH_2COO^-)$$

dans laquelle : R_2 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_5-C_{20} provenant par exemple d'un acide R_2-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R_3 désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R_4 un groupement carboxyméthyle ; et

$$R_2'\text{-}CONHCH_2CH_2\text{-}N(B)(C)$$

dans laquelle :

B représente $-CH_2CH_2OX'$, C représente $-(CH_2)_z-Y'$, avec z = 1 ou 2, X' désigne le groupement $-CH_2CH_2$-COOH ou un atome d'hydrogène Y' désigne -COOH ou le radical $-CH_2$ - CHOH - SO_3H
R_2' désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou non, en C_5-C_{20} d'un acide R_9 -COOH présent par exemple dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C_7, C_9, C_{11} ou C_{13}, un radical alkyle en C_{17} et sa forme iso, un radical C_{17} insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipro-

pionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.
A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.
(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

[0064] Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

[0065] Les compositions selon l'invention contiennent également d'autres agents d'ajustement de la rhéologie non associatifs tels que des épaississants cellulosiques (hydroxyéthycellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés(hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglucane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique.

[0066] Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

[0067] Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoétriyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0068] La composition peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol.

[0069] Ladite composition peut également comprendre des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

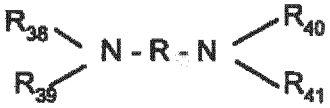
[0070] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0071] Dans la composition prête à l'emploi, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

[0072] On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

[0073] Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale (A) et de la composition oxydante (B), est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

[0074] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



(XIX)

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_{38}, R_{39}, R_{40} et R_{41}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4.

[0075] Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

[0076] Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

[0077] Une variante de ce procédé consiste à appliquer séquentiellement de manière décalée ou simultanée sur les fibres kératiniques sèches ou humides avec un éventuel rinçage intermédiaire une composition décrite ci-dessus et une composition comprenant un agent oxydant et à laisser agir lesdites compositions pendant un temps de pose variant de 1 à 60 minutes puis à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing puis à les rincer à nouveau et à les sécher.

Revendications

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, **caractérisée en ce qu'**elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

   a) au moins un colorant d'oxydation,
   b) au moins un alcool gras,
   c) au moins un polymère associatif cationique comportant au moins une chaîne grasse choisi parmi les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse et les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse,
   d) au moins un oxyde métallique choisi parmi les oxydes de titane et les composés mixtes oxyde de titane mica,
   e) au moins un agent épaississant d'appoint qui est un épaississant cellulosique, un dérivé de gomme de guar, une gomme d'origine microbienne, ou un épaississant synthétique,
   le rapport en poids de l'oxyde métallique sur le polymère associatif étant compris entre 0,5 et 5.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'oxyde de titane est enrobé.

3. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'oxyde de titane est non enrobé.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'oxyde métallique est présent dans la composition dans des proportions en poids comprises entre 0,2 et 10%, et de préférence entre 0,5 et 5% du poids total de la composition.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les groupes alkyle des celluloses ou des hydroxyéthylcelluloses quaternisées comportent de 8 à 30 atomes de carbone.

6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le polymère cationique est une hydroxyéthylcellulose quaternisée modifiée par un groupement alkyle en C_{12} ou C_{18}.

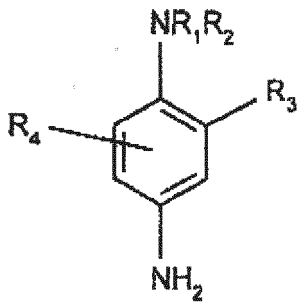
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les polymères associatifs sont présents dans la composition à des teneurs en poids comprises entre 0,05 et 10%, et encore de préférence entre 0,1 et 5% du poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

9. Composition selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'**elle comprend au moins une base d'oxydation.

10. Composition selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- et para-phénylénediamines, les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

11. Composition selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante:

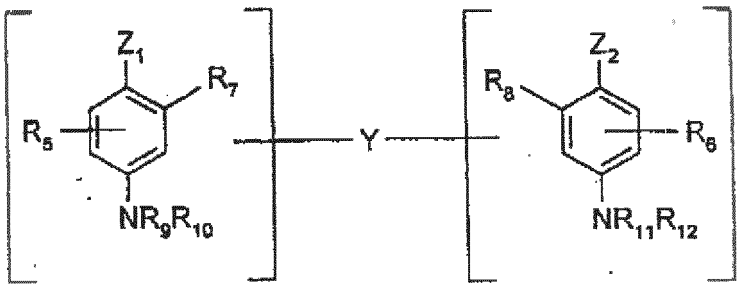


(I)

dans laquelle:

- R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4' -aminophényle ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté;
- R_1 et R_2 peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido :
- R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4, acétylaminoalcoxy en C_1-C_4, mésylaminoaolcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4,
- R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

12. Composition selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les bases doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante:



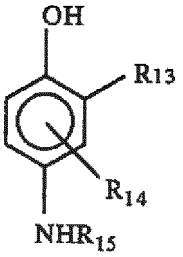
dans laquelle:

- Z_1 et Z_2, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH_2 pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;

- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} et R_{12}, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

13. Composition selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante:



(III)

dans laquelle:

- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4, ou hydroxyalkyl C_1-C_4aminoalkyle en C_1-C_4,
- R_{14} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4, monohydroxyalkyle en C_1-C_4, polyhydroxyalkyle en C_2-C_4, aminoalkyle en C_1-C_4, cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
- R_{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4.

14. Composition selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, **caractérisée en ce que** les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12%, et de préférence de 0,005 à 8% en poids du poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hérérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

17. Composition selon la revendication 8 ou 16, **caractérisée en ce que** les coupleurs représentent de 0,0001 à 10%, et de préférence de 0,005 à 5% en poids du poids total de la composition.

18. Composition selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle comprend en outre des colorants directs.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'alcool gras est oxyalkyléné ou glycérolé.

21. Composition selon la revendication 20, **caractérisée en ce que** le ou les alcools gras oxyalkylénés sont linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comportent 10 à 20 atomes de carbone et 2 à 40 groupements oxyde d'éthylène.

22. Composition selon la revendication 20, **caractérisée en ce que** le ou les alcools gras glycérolés sont linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et comportent 8 à 40 atomes de carbone et 1 à 30 groupements glycérol.

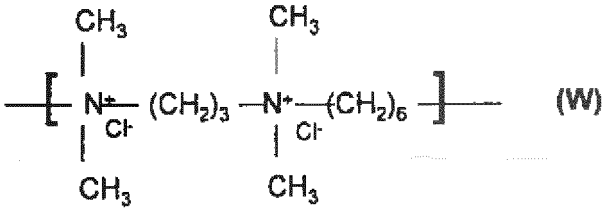
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les alcools

gras représentent de 0,05 à 30%, et de préférence de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition contient en outre au moins un polymère substantif amphotère ou cationique différent de ceux définis dans la revendication 1.

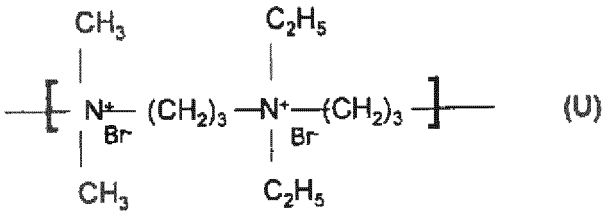
25. Composition selon la revendication 24, **caractérisée en ce que** le polymère substantif est l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium.

26. Composition selon la revendication 24, **caractérisée en ce que** le polymère substantif est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante:



(W)

27. Composition selon la revendication 24, **caractérisée en ce que** le polymère substantif est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante:



(U)

28. Composition selon la revendication 24, **caractérisée en ce que** le ou les polymères substantifs cationiques ou amphotères représentent de 0,01 à 10%, de préférence de 0,05 à 5%, et encore de préférence de 0,1 à 3% du poids total de la composition.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

30. Composition selon la revendication 29, **caractérisée en ce que** le tensioactif est non ionique.

31. Composition selon la revendication 29 ou 30, **caractérisée en ce que** les tensioactifs représentent de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% en poids, du poids total de la composition.

32. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le ou les épaississants d'appoints représentent de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle comprend en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

34. Composition prête à l'emploi selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle comprend en outre un agent oxydant.

35. Composition selon la revendication 34, **caractérisée en ce que** l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

36. Composition selon la revendication 34, **caractérisée en ce que** l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

37. Composition selon la revendication 36, **caractérisée en ce que** l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

38. Composition selon la revendication 37, **caractérisée en ce qu'**elle possède un pH allant de 4 à 11.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Oxidationsfärbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Keratinfasern, wie die Haare, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie in einem für die Färbung geeigneten Medium Folgendes umfasst

a) mindestens einen Oxidationsfarbstoff,
b) mindestens einen Fettalkohol,
c) mindestens ein kationisches assoziatives Polymer, das mindestens eine Fettkette enthält, die aus quaternisierten Cellulosen, die mit Gruppen modifiziert sind, die mindestens eine Fettkette enthalten, und quaternisierten Hydroxyethylcellulosen, die mit Gruppen modifiziert sind, die mindestens eine Fettkette enthalten, ausgewählt ist,
d) mindestens ein Metalloxid, das aus Titanoxiden und gemischten Titanoxid-Glimmer-Verbindungen ausgewählt ist,
e) mindestens ein zusätzliches Verdickungsmittel, bei dem es sich um ein Cellulose-Verdickungsmittel, ein Guargummi-Derivat, ein Gummi mikrobiellen Ursprungs oder ein synthetisches Verdickungsmittel handelt,

wobei das Gewichtsverhältnis von Metalloxid zu assoziativem Polymer zwischen 0,5 und 5 beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Titanoxid umhüllt ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Titandioxid nicht umhüllt ist.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metalloxid in der Zusammensetzung in Gewichtsanteilen zwischen 0,2 und 10% und vorzugsweise zwischen 0,5 und 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkylgruppen der quaternisierten Cellulosen oder Hydroxyethylcellulosen 8 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kationische Polymer eine quaternisierte Hydroxyethylcellulose ist, die mit einer C_{12}- oder C_{18}-Alkylgruppe modifiziert ist.

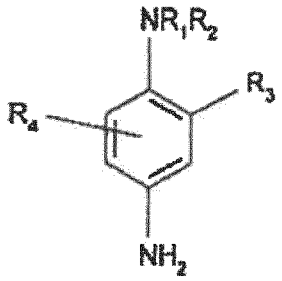
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die assoziative(n) Polymer(e) in der Zusammensetzung in Gewichtsanteilen zwischen 0,05 und 10% und ebenfalls bevorzugt zwischen 0,1 und 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt/vorliegen.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidationsfarbstoff aus Oxidationsbasen und/oder Kupplern ausgewählt ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens eine Oxidationsbase umfasst.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidationsbasen aus ortho- und para-Phenylendiaminen, Doppelbasen, ortho- und para-Aminophenolen, heterocyclischen Basen sowie den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt sind.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die para-Phenylendiamine aus den Verbindungen der folgenden Struktur (I) ausgewählt sind:

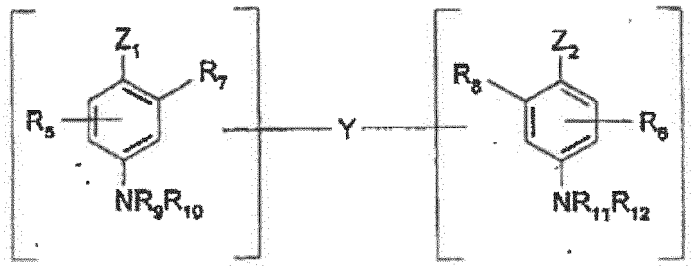


(I)

worin:

- R_1 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_4-Alkyl-, C_1-C_4-Monohydroxyalkyl-, C_2-C_4-Polyhydroxyalkyl-, (C_1-C_4)Alkoxy(C_1-C_4)alkyl-, C_1-C_4-Alkylrest, substituiert mit einer stickstoffhaltigen, Phenyl- oder 4'-Aminophenyl-Gruppe, darstellt;
- R_2 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_4-Alkyl-, C_1-C_4-Monohydroxyalkyl- oder C_2-C_4-Polyhydroxyalkyl-, (C_1-C_4)Alkoxy(C_1-C_4)alkyl- oder C_1-C_4-Alkylrest, substituiert mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, darstellt;
- R_1 und R_2 auch mit dem Stickstoffatom, das sie trägt, einen stickstoffhaltigen Heterocyclus mit 5 oder 6 Ringgliedern bilden können, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Alkyl-, Hydroxy- oder Ureidogruppen substituiert ist;
- R_3 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chloratom, einen C_1-C_4-Alkyl-, Sulfo-, Carboxy-, C_1-C_4-Monohydroxyalkyl- oder C_1-C_4-Hydroxyalkoxy-, C_1-C_4-Acetylaminoalkoxy-, C_1-C_4-Mesylaminoalkoxy- oder C_1-C_4-Carbamoylaminoalkoxyrest darstellt,
- R_4 ein Wasserstoff-, Halogenatom oder einen C_1-C_4-Alkylrest darstellt.

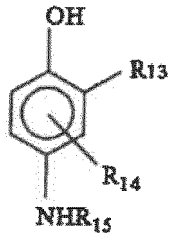
12. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Doppelbasen aus den Verbindungen der folgenden Struktur (II) ausgewählt sind:



worin:

- Z_1 und Z_2, die gleich oder verschieden sind, ein Rest Hydroxyl oder -NH_2 darstellen, der mit einem C_1-C_4-Alkylrest oder mit einem Verbindungsarm Y substituiert sein kann;
- der Verbindungsarm Y eine gerade oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen darstellt, die durch eine mehrere stickstoffhaltige Gruppen und/oder durch ein oder mehrere Heteroatome, wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome, unterbrochen oder beendet werden kann und gegebenenfalls mit einem mehreren Hydroxyl- oder C_1-C_6-Alkoxyresten substituiert ist;
- R_5 und R_6 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1-C_4-Alkyl-, C_1-C_4-Monohydroxyalkyl, C_2-C_4-Polyhydroxyalkyl-, C_1-C_4-Aminoalkylrest oder einen Verbindungsarm Y darstellen;
- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12}, die gleich oder verschieden sind, ein Wasserstoffatom, einen Verbindungsarm Y oder einen C_1-C_4-Alkylrest darstellen, mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (II) nur einen einzigen Verbindungsarm Y pro Molekül enthalten.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die para-Aminophenole aus den Verbindungen der folgenden Struktur (III) ausgewählt sind:



(III)

worin:

- R_{13} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Fluor, einen C_1-C_4-Alkyl-, C_1-C_4-Monohydroxyalkyl-, (C_1-C_4)Alkoxy(C_1-C_4)alkyl- oder C_1-C_4-Aminoalkyl- oder C_1-C_4-Hydroxyalkyl-C_1-C_4-aminoalkylrest darstellt,
- R_{14} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Fluor, einen C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Monohydroxyalkyl-, C_2-C_4-Polyhydroxyalkyl-, C_1-C_4-Aminoalkyl-, C_1-C_4-Cyanoalkyl- oder (C_1-C_4)Alkoxy(C_1-C_4)alkylrest darstellt,
- R_{15} ein Wasserstoffatom oder einen C_1-C_4-Alkylrest darstellt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die heterocyclischen Basen aus Pyridinderivaten, Pyrimidinderivaten, Pyrazolderivaten ausgewählt sind.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidationsbasen 0,0005 bis 12 Gew.-% und vorzugsweise 0,005 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmachen.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kuppler aus meta-Phenylendiaminen, meta-Aminophenolen, meta-Diphenolen, heterocyclischen Kupplern und den Additionssalzen dieser Verbindungen mit einer Säure ausgewählt sind.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kuppler 0,0001 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmachen.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additionssalze der Oxidationsfarbstoffe mit einer Säure aus Hydrochloriden, Hydrobromiden, Sulfaten, Tartraten, Lactaten und Acetaten ausgewählt sind.

19. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie außerdem Direktfarbstoffe umfasst.

20. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fettalkohol alkoxyliert oder glyceriniert ist.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oder die alkoxylierte(n) Fettalkohol(e) gerade oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sind und 10 bis 20 Kohlenstoffatome sowie 2 bis 40 Ethylenoxidgruppen enthält/enthalten.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oder die glycerinierte(n) Fettalkohol(e) gerade oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sind und 8 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie 1 bis 30 Glyceringruppen enthält/enthalten.

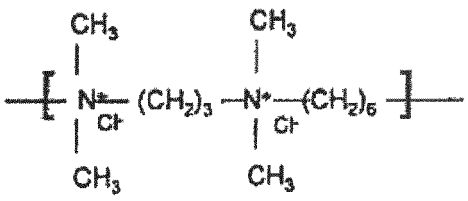
23. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettalkohole 0,05 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmachen.

24. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung außerdem mindestens ein amphoteres oder kationisches substantives Polymer enthält, das von denjenigen nach Anspruch 1 verschieden ist.

25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das substantive Polymer das Homopolymer

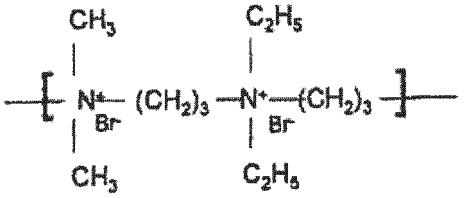
von Dimethyldiallylammoniumchlorid ist.

26. Zusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das substantive Polymer ein quaternäres Polyammonium-Polymer ist, das aus Wiederholungseinheiten besteht, die der nachstehenden Formel (W) entsprechen:



(W)

27. Zusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das substantive Polymer ein quaternäres Polyammonium-Polymer ist, das aus Wiederholungseinheiten besteht, die der nachstehenden Formel (U) entsprechen:



(U)

28. Zusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die kationische(n) oder amphotere(n) substantive(n) Polymer(e) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% und ebenfalls bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmacht/ausmachen.

29. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens ein Tensid umfasst, das aus anionischen, amphoteren, nichtionischen, zwitterionischen und kationischen Tensiden ausgewählt ist.

30. Zusammensetzung nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensid nichtionisch ist.

31. Zusammensetzung nach Anspruch 29 oder 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside 0,01 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmachen.

32. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die zusätzliche(n) Verdickungsmittel 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, ausmacht/ausmachen.

33. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie außerdem mindestens ein Reduktionsmittel in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, umfasst.

34. Gebrauchsfertige Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie außerdem ein Oxidationsmittel umfasst.

35. Zusammensetzung nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel aus Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Alkalimetallbromaten oder -ferricyaniden, Persalzen, Redoxenzymen, gegebenenfalls mit ihrem jeweiligen Donor oder Cofaktor, ausgewählt ist.

36. Zusammensetzung nach Anspruch 34, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Oxidationsmittel um Wasserstoffperoxid handelt.

37. Zusammensetzung nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel eine Wasserstoffperoxidlösung ist, deren Gehalt von 1 bis 40 Volumina variiert.

38. Zusammensetzung nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen pH-Wert von 4 bis 11 aufweist.

Claims

1. Composition for the oxidation dyeing of keratin fibres, in particular of human keratin fibres, such as the hair, **characterized in that** it comprises, in a medium that is suitable for dyeing,

a) at least one oxidation dye,
b) at least one fatty alcohol,
c) at least one cationic associative polymer comprising at least one fatty chain chosen from quaternized celluloses modified with groups comprising at least one fatty chain, and quaternized hydroxyethylcelluloses modified with groups comprising at least one fatty chain,
d) at least one metal oxide chosen from titanium oxides and mica-titanium oxide hybrid compounds,
e) at least one supplementary thickener which is a cellulosic thickener, a guar gum derivative, a gum of microbial origin or a synthetic thickener,
the ratio by weight of the metal oxide to the associative polymer being between 0.5 and 5.

2. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the titanium oxide is coated.

3. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the titanium oxide is uncoated.

4. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the metal oxide is present in the composition in proportions by weight of between 0.2% and 10% and preferably between 0.5% and 5% of the total weight of the composition.

5. Composition according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the alkyl groups of the quaternized celluloses or hydroxyethylcelluloses contain from 8 to 30 carbon atoms.

6. Composition according to Claim 5, **characterized in that** the cationic polymer is a quaternized hydroxyethylcellulose modified with a C_{12} or C_{18} alkyl group.

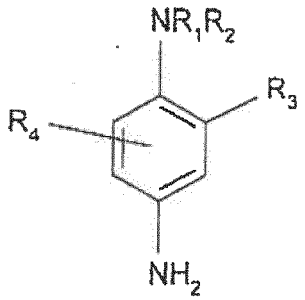
7. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the associative polymer or polymers are present in the composition in amounts by weight of between 0.05% and 10% and more preferably between 0.1% and 5% of the total weight of the composition.

8. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the oxidation dye is chosen from oxidation bases and/or couplers.

9. Composition according to Claim 8, **characterized in that** it comprises at least one oxidation base.

10. Composition according to Claim 9, **characterized in that** the oxidation bases are chosen from ortho- and para-phenylenediamines, double bases, ortho- and para-aminophenols, and heterocyclic bases, and also the addition salts of these compounds with an acid.

11. Composition according to Claim 10, **characterized in that** the para-phenylenediamines are chosen from the compounds of structure (I) below:



(I)

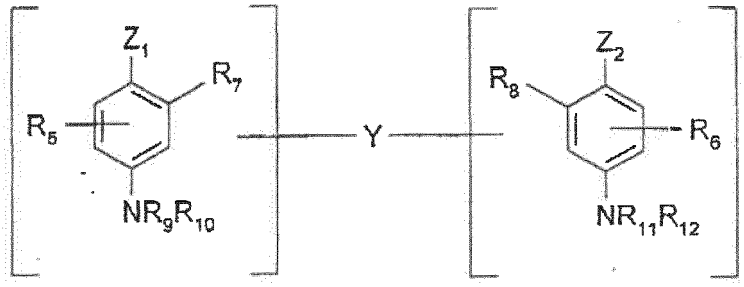
in which:

- R_1 represents a hydrogen atom, a C_1-C_4 alkyl radical, a C_1-C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_2-C_4 polyhydroxyalkyl radical, a (C_1-C_4)alkoxy(C_1-C_4)alkyl radical or a C_1-C_4 alkyl radical substituted with a nitrogenous, phenyl or 4'-aminophenyl group;
- R_2 represents a hydrogen atom, a C_1-C_4 alkyl radical, a C_1-C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_2-C_4 polyhydroxyalkyl radical, a (C_1-C_4)alkoxy(C_1-C_4)alkyl radical or a C_1-C_4 alkyl radical substituted with a nitrogenous group;

R_1 and R_2 may also form, with the nitrogen atom that bears them, a 5- or 6-membered nitrogen heterocycle optionally substituted with one or more alkyl, hydroxyl or ureido groups;

- R_3 represents a hydrogen atom, a halogen atom such as a chlorine atom, a C_1-C_4 alkyl radical, a sulpho radical, a carboxyl radical, a C_1-C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_1-C_4 hydroxyalkoxy radical, an acetylamino(C_1-C_4)alkoxy radical, a mesylamino(C_1-C_4)alkoxy radical or a carbamoylamino(C_1-C_4)alkoxy radical,
- R_4 represents a hydrogen or halogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical.

12. Composition according to Claim 10, **characterized in that** the double bases are chosen from the compounds of structure (II) below:

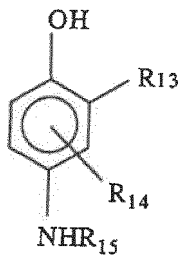


in which:

- Z_1 and Z_2, which may be identical or different, represent a hydroxyl or -NH_2 radical which may be substituted with a C_1-C_4 alkyl radical or with a linker arm Y;
- the linker arm Y represents a linear or branched alkylene chain containing from 1 to 14 carbon atoms, which may be interrupted by or terminated with one or more nitrogenous groups and/or one or more heteroatoms such as oxygen, sulphur or nitrogen atoms, and optionally substituted with one or more hydroxyl or C_1-C_6 alkoxy radicals;
- R_5 and R_6 represent a hydrogen or halogen atom, a C_1-C_4 alkyl radical, a C_1-C_4 monohydroxyalkyl radical, a C_2-C_4 polyhydroxyalkyl radical, a C_1-C_4 aminoalkyl radical or a linker arm Y;
- R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11} and R_{12}, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a linker arm Y or a C_1-C_4 alkyl radical;

it being understood that the compounds of formula (II) contain only one linker arm Y per molecule.

13. Composition according to Claim 10, **characterized in that** the para-aminophenols are chosen from the compounds of structure (III) below:



(III)

in which:

- R_{13} represents a hydrogen atom, a halogen atom such as fluorine, or a C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 monohydroxyalkyl , (C_1-C_4)alkoxy(C_1-C_4) alkyl, C_1-C_4 aminoalkyl or hydroxy(C_1-C_4)alkylamino(C_1-C_4)alkyl radical,
- R_{14} represents a hydrogen atom, a halogen atom such as fluorine, or a C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 monohydroxyalkyl, C_2-C_4 polyhydroxyalkyl, C_1-C_4 aminoalkyl, C_1-C_4 cyanoalkyl or (C_1-C_4)alkoxy(C_1-C_4)alkyl radical.
- R_{15} represents a hydrogen atom or a C_1-C_4 alkyl radical.

14. Composition according to Claim 10, **characterized in that** the heterocyclic bases are chosen from pyridine derivatives, pyrimidine derivatives, and pyrazole derivatives.

15. Composition according to any one of Claims 9 to 14, **characterized in that** the oxidation bases represent from 0.0005% to 12% and preferably from 0.005% to 8% by weight relative to the total weight of the composition.

16. Composition according to Claim 8, **characterized in that** the couplers are chosen from meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols and heterocyclic couplers, and the addition salts of these compounds with an acid.

17. Composition according to Claim 8 or 16, **characterized in that** the couplers represent from 0.0001% to 10% and preferably from 0.005% to 5% by weight relative to the total weight of the composition.

18. Composition according to Claim 10, **characterized in that** the addition salts with an acid of the oxidation dyes are chosen from hydrochlorides, hydrobromides, sulphates, tartrates, lactates and acetates.

19. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it also comprises direct dyes.

20. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the fatty alcohol is oxyalkylenated or glycerolated.

21. Composition according to Claim 20, **characterized in that** the oxyalkylenated fatty alcohol or alcohols are linear or branched, saturated or unsaturated and contain 10 to 20 carbon atoms and from 2 to 40 ethylene oxide groups.

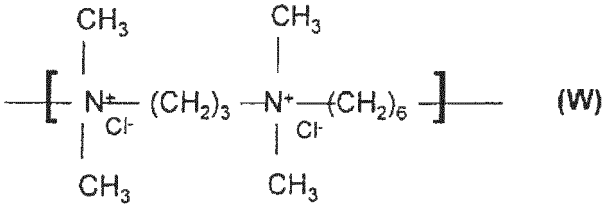
22. Composition according to Claim 20, **characterized in that** the glycerolated fatty alcohol or alcohols are linear or branched, saturated or unsaturated and contain 8 to 40 carbon atoms and from 1 to 30 glycerol groups.

23. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the fatty alcohol or alcohols represent from 0.05% to 30% and preferably from 0.5% to 20% by weight relative to the total weight of the composition.

24. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the composition further comprises at least one amphoteric or cationic substantive polymer different from those defined in Claim 1.

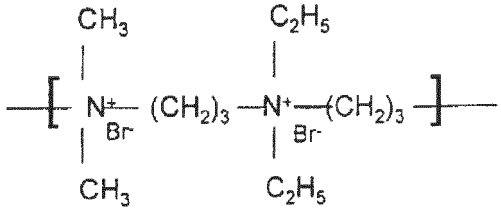
25. Composition according to Claim 24, **characterized in that** the substantive polymer is the homopolymer of dimethyldiallylammonium chloride.

26. Composition according to Claim 24, **characterized in that** the substantive polymer is a polymer of quaternary polyammonium comprising repeating units corresponding to formula (W) below:



(W)

27. Composition according to Claim 24, **characterized in that** the substantive polymer is a polymer of quaternary polyammonium comprising repeating units corresponding to formula (U) below:



(U)

28. Composition according to Claim 24, **characterized in that** the cationic or amphoteric substantive polymer or polymers represent from 0.01% to 10%, preferably from 0.05% to 5% and even more preferably from 0.1% to 3% of the total weight of the composition.

29. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it comprises at least one surfactant chosen from anionic, amphoteric, non-ionic, zwitterionic and cationic surfactants.

30. Composition according to Claim 29, **characterized in that** the surfactant is non-ionic.

31. Composition according to Claim 29 or 30, **characterized in that** the surfactants represent from 0.01% to 40% and preferably from 0.5% to 30% by weight relative to the total weight of the composition.

32. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the supplementary thickener or thickeners represent from 0.01% to 10% by weight relative to the total weight of the composition.

33. Composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it also comprises at least one reducing agent, in amounts ranging from 0.05% to 1.5% by weight relative to the total weight of the composition.

34. Ready-to-use composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it also comprises an oxidizing agent.

35. Composition according to Claim 34, **characterized in that** the oxidizing agent is chosen from hydrogen peroxide, urea peroxide, alkali metal bromates or ferricyanides, persalts, and redox enzymes together where appropriate with the respective donor or co-factor thereof.

36. Composition according to Claim 34, **characterized in that** the oxidizing agent is hydrogen peroxide.

37. Composition according to Claim 36, **characterized in that** the oxidizing agent is an aqueous hydrogen peroxide solution whose titre ranges from 1 to 40 volumes.

38. Composition according to Claim 37, **characterized in that** it has a pH ranging from 4 to 11.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1142555 A **[0005]**
- GB 1026978 A **[0039]**
- GB 1153196 A **[0039]**
- DE 2359399 **[0040]**
- JP 63169571 A **[0040]**
- JP 3010659 A **[0040]**
- WO 9615765 A **[0040]**
- FR 2750048 A **[0040]**
- DE 3843892 **[0041]**
- DE 4133957 **[0041]**
- WO 9408969 A **[0041]**
- WO 9408970 A **[0041]**
- FR 2733749 A **[0041]**
- DE 19543988 **[0041]**
- EP 337354 A **[0050]**
- FR 2270846 **[0050] [0053]**
- FR 2383660 **[0050]**
- FR 2598611 **[0050]**
- FR 2470596 **[0050]**
- FR 2519863 **[0050]**
- FR 2505348 **[0053]**
- FR 2542997 **[0053]**
- EP 080976 A **[0053]**
- FR 2077143 **[0053]**
- FR 2393573 **[0053]**
- FR 1492597 **[0053]**
- US 4131576 A **[0053]**
- US 3589578 A **[0053]**
- US 4031307 A **[0053]**
- FR 2162025 **[0053]**
- FR 2280361 **[0053]**
- FR 2252840 **[0053]**
- FR 2368508 **[0053]**
- FR 1583363 **[0053]**
- FR 2080759 **[0053]**
- FR 2190406 **[0053]**
- FR 2320330 **[0053]**
- FR 2316271 **[0053]**
- FR 2336434 **[0053]**
- FR 2413907 **[0053]**
- US 2273780 A **[0053]**
- US 2375853 A **[0053]**
- US 2388614 A **[0053]**
- US 2454547 A **[0053]**
- US 3206462 A **[0053]**
- US 2261002 A **[0053]**
- US 2271378 A **[0053]**
- US 3874870 A **[0053]**
- US 4001432 A **[0053]**
- US 3929990 A **[0053]**
- US 3966904 A **[0053]**
- US 4005193 A **[0053]**
- US 4025617 A **[0053]**
- US 4025627 A **[0053]**
- US 4025653 A **[0053]**
- US 4026945 A **[0053]**
- US 4027020 A **[0053]**
- EP 122324 A **[0053]**
- US 4157388 A **[0053]**
- US 4390689 A **[0053]**
- US 4702906 A **[0053]**
- US 4719282 A **[0053]**
- FR 2137684 **[0059]**
- US 3879376 A **[0059]**
- FR 1400366 **[0059]**
- US 2528378 A **[0063]**
- US 2781354 A **[0063]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- Handbook of Surfactants. Blackie & Son, 1991, 116-178 **[0063]**